

# Диэлектрические материалы

- Диэлектрические характеристики.
- Сегнето-, пьезо- и пироэлектрики.
- Сегнетоэлектрики-полупроводники,  
*сегнетомагнетики.*
- Пьезокомпозиты.

# Определения

**Диэлектрики** – материалы, не проводящие электрического тока.

	<i>Носителей в <math>m^3</math></i>	<i>Ширина запр.зоны, эВ</i>
<i>Металлы</i>	$10^{28}$ (Cu)	- (перекрывание зон)
<i>Полупроводники</i>	$10^{19}$	1.1 (Si), 0.7 (Ge), ...
<i>Диэлектрики</i>	$10^9$	6 (алмаз)

Отношение к сильному полю – изолирующие свойства (способность противостоять высоким напряжениям без деградации и перехода в проводящее состояние, пробой: *электрический, термический, электрохимический*). Переменное поле – низкие диэлектрические потери (в виде тепла). Верхний предел электрической прочности –  $10^9$  В/м, KCl (100 МВ/м), LiF (310 МВ/м), кварц (600 МВ/м), слюда (1000 МВ/м), орг.стекло (1200 МВ/м).

# Поляризация в диэлектриках

Емкость  $C_{\text{вак}} = e_{\text{вак}} S/d$ ,

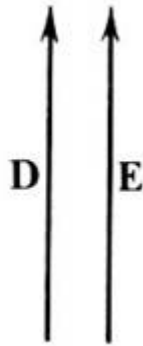
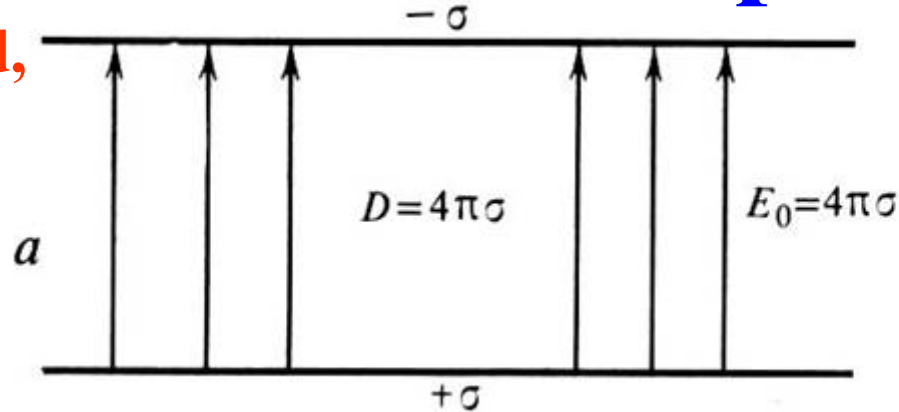
$\epsilon = C / C_{\text{вак}}$

$\epsilon \sim 1$  (воздух)

$\epsilon \sim 5 \dots 10$  (ионные соедине-ния)

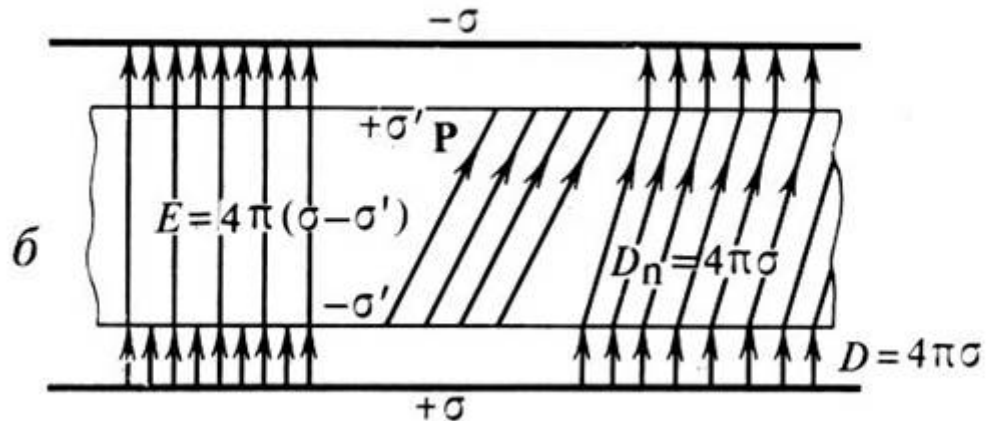
$\epsilon \sim 10^3 \dots 10^4$  (сегнетоэлект-рики)

Кристалл – анизотропная  
сплошная среда → тензоры



Векторы **D**, **E** и  $4\pi\mathbf{P}$  в плоском конденсаторе в вакууме (а) и с помещенной внутрь конденсатора анизотропной диэлектрической пластинкой (б)

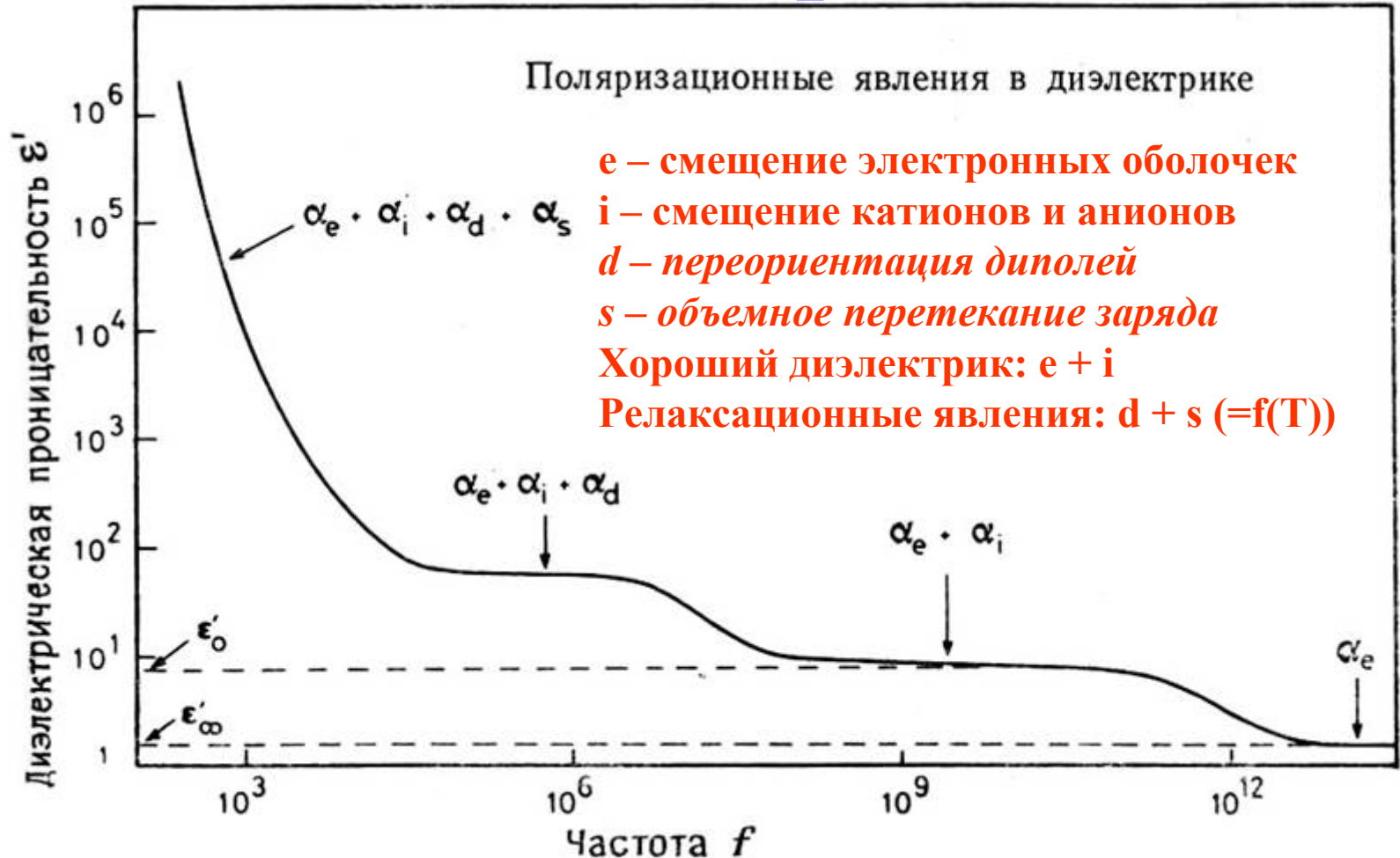
$\sigma$ ,  $\sigma'$  — плотности индуцирующих (свободных) и поляризационных (связанных) зарядов соответственно



$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ,  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$  (векторы)

$\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля внутри диэлектрика,  $\mathbf{P}$  – поляризация,  
 $\mathbf{D}$  – электрическая индукция,  $\alpha$  - поляризуемость,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость

# Вклад в поляризацию



На низкой частоте для «хорошего диэлектрика»  $\alpha_e + \alpha_i = \epsilon'_0$ ,  
в области оптических частот  $\alpha_e \rightarrow \epsilon'_\infty = n^2$  (коэфф. преломл.)

# Формулы

Слабополяризованная среда, изотропный диэлектрик:

$$M/\rho * (\epsilon-1)/(\epsilon+2) \sim N_0\eta/3 \text{ (Клаузиус-Моссотти)},$$

$M$  – молекулярная масса,  $\rho$  - плотность,  $N_0$  – число Авогадро,  $\eta$  - поляризуемость отдельной микрочастицы

$$n^2 = \epsilon,$$

оптические частоты, смещение электронных оболочек, неполярные молекулы (алмаз, нафталин, парафин)

$$\epsilon_s = n^2 + 2\pi e^2/(w_0^2 a^3) * (1/m_1 + 1/m_2) \text{ (Борн)},$$

$e$  – заряд иона,  $w_0$ - частота собственных колебаний решетки,  $a$  – расстояние между ионами,  $m$  – массы ионов.

Пример:

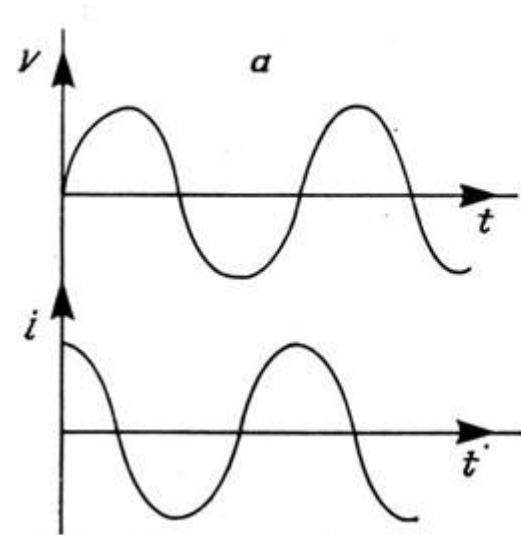
NaCl.  $n = 1.5$ ,  $n^2 = \epsilon_\infty = 2.25$ , а  $\epsilon_s = 5.62$ . Вклад второго слагаемого 2.7.  $2.7 + 2.25 \sim 5$ .

Релаксационная поляризация (...тепловое движение структурных единиц):

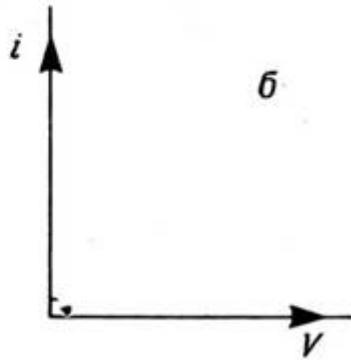
$$\epsilon - 1 = N (\eta_0 + \mu^2/kT) \text{ (Ланжевен-Дебай)}$$

$N$  – число частиц в единице объема,  $\mu$  - дипольный момент диполя,  $\eta_0$  - ионная поляризуемость.

# Диэлектрические потери



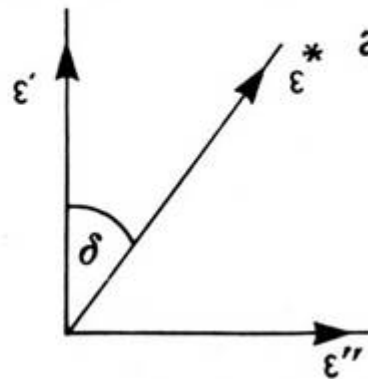
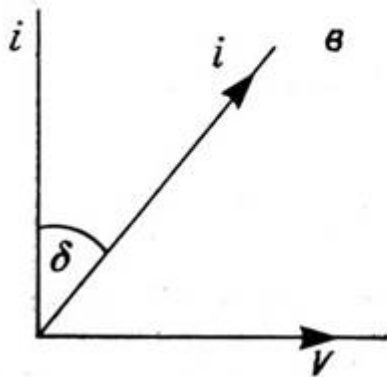
Угол  $90^\circ$  между фазой тока и фазой напряжения в диэлектрике  $a$  и  $b$ ), диэлектрические потери при  $\delta \neq 0$  ( $\theta$ ) и  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  ( $z$ ).



Диэл. потери – часть энергии переменного электрического поля, преобразующаяся в тепло = потери проводимости (пост. ток) + потери из-за активной составляющей тока смещения («запаздывание», переполаризация, релаксационные явления).

При  $90^\circ$  между  $V$  и  $i$  потери минимальны.

При отклонении от  $90^\circ$  (угол  $\delta$ )  $\tan \delta$  характеризует отношение токов в фазе с напряжением и емкостной составляющей, отстающей по фазе на  $90^\circ$ .



# Составляющие

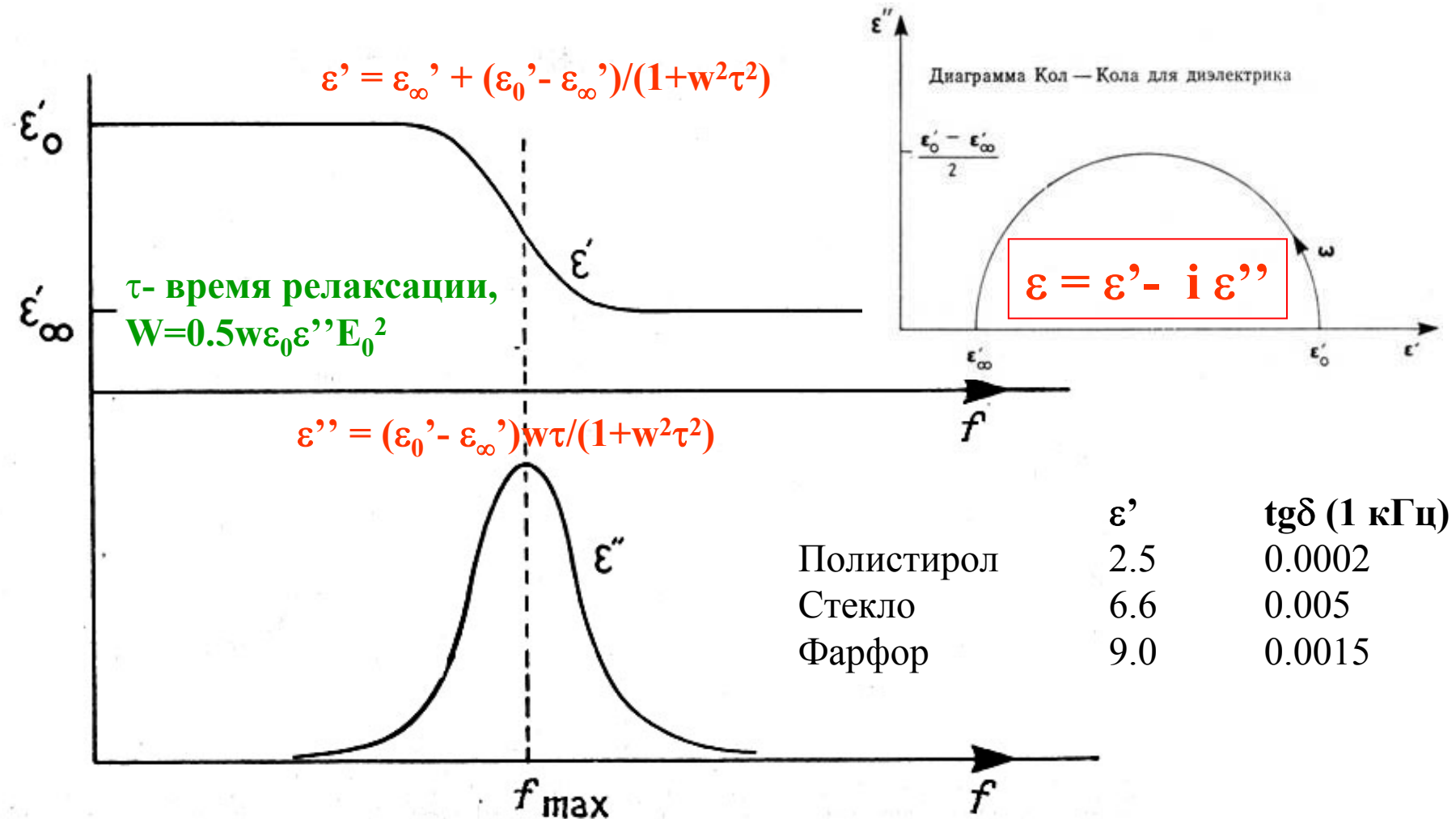


Рис. 15.10. Частотная зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ .

# Пироэлектрики

$$dP_s = p \, dT, \, p \text{ – пироэлектрический коэффициент}$$

**Кристаллическая структура:** отсутствие центра симметрии, одна полярная ось.

Направление поляризации не изменяется электрическим полем.

*Изменение размеров при нагревании → изменение числа зарядов и диполей в единице объема → деформация кристалла и пьезоэлектрический вклад (вторичный пироэлектрический эффект). Изменение строения / геометрии структурных единиц кристалла (кислородных тетраэдров и пр.) в «зажатом» кристалле → первичный эффект (2-5%).*

*Пластика турмалина перпендикулярно пироэлектрической оси (1 мм толщины) при нагревании на 10<sup>0</sup>С дает разность потенциалов в 1200 В.*

*Пироэлектрическими свойствами обладают все кристаллы со спонтанной поляризацией, а пироэлектрический эффект есть изменение спонтанной поляризации с температурой.*

Обратный эффект – электрокалорический:  $dT = q \, dE$

$$q = -p \, T / \rho C J,$$

$\rho$  - плотность,  $C$  – теплоемкость,  $J$  – механический эквивалент тепла



# Пьезоэлектрики

$$P = c_1 t = c_2 r, E = -c_3 r = -c_4 t \text{ (прямой эффект)},$$

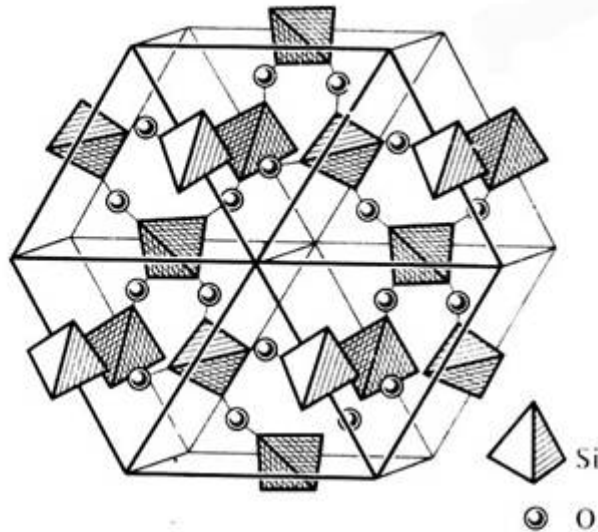
$c$  - пьезоэлектрические коэффициенты (тензоры),  $E$  – напряжение,  
 $P$  – поляризуемость,  $t$  – механическое напряжение,  $r$  – деформация

$$r = c'_1 E = c'_4 P, t = -c'_2 E = -c'_3 P \text{ (обратный эффект)}$$

**Кристаллическая структура:** отсутствие центра симметрии, «деформирующиеся» структурные единицы (тетраэдры в ZnO, ZnS, SiO<sub>2</sub>).

Электрострикция – деформация диэлектрика, пропорциональная квадрату напряженности электрического поля (не есть то же самое, что обратный пьезоэффект), может наблюдаться в любом диэлектрике, даже с центросимметричной ячейкой.

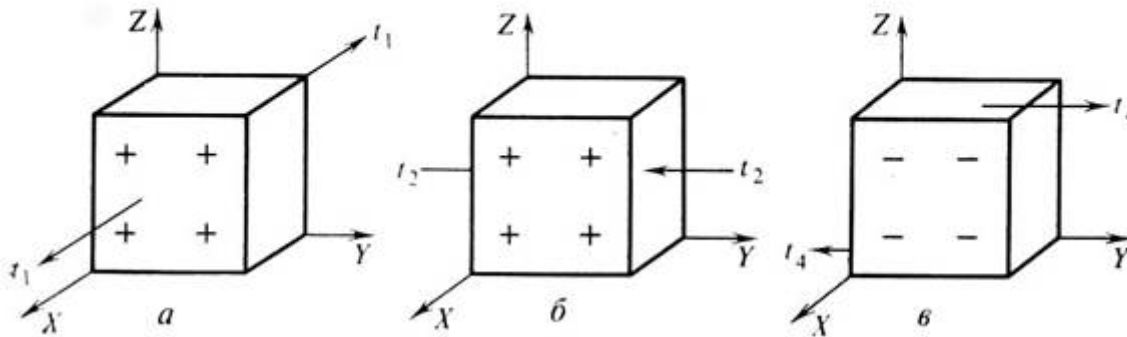
# Пьезокварц



Кристаллическая структура  $\alpha$ -кварца

Прямой пьезоэлектрический эффект в кварце

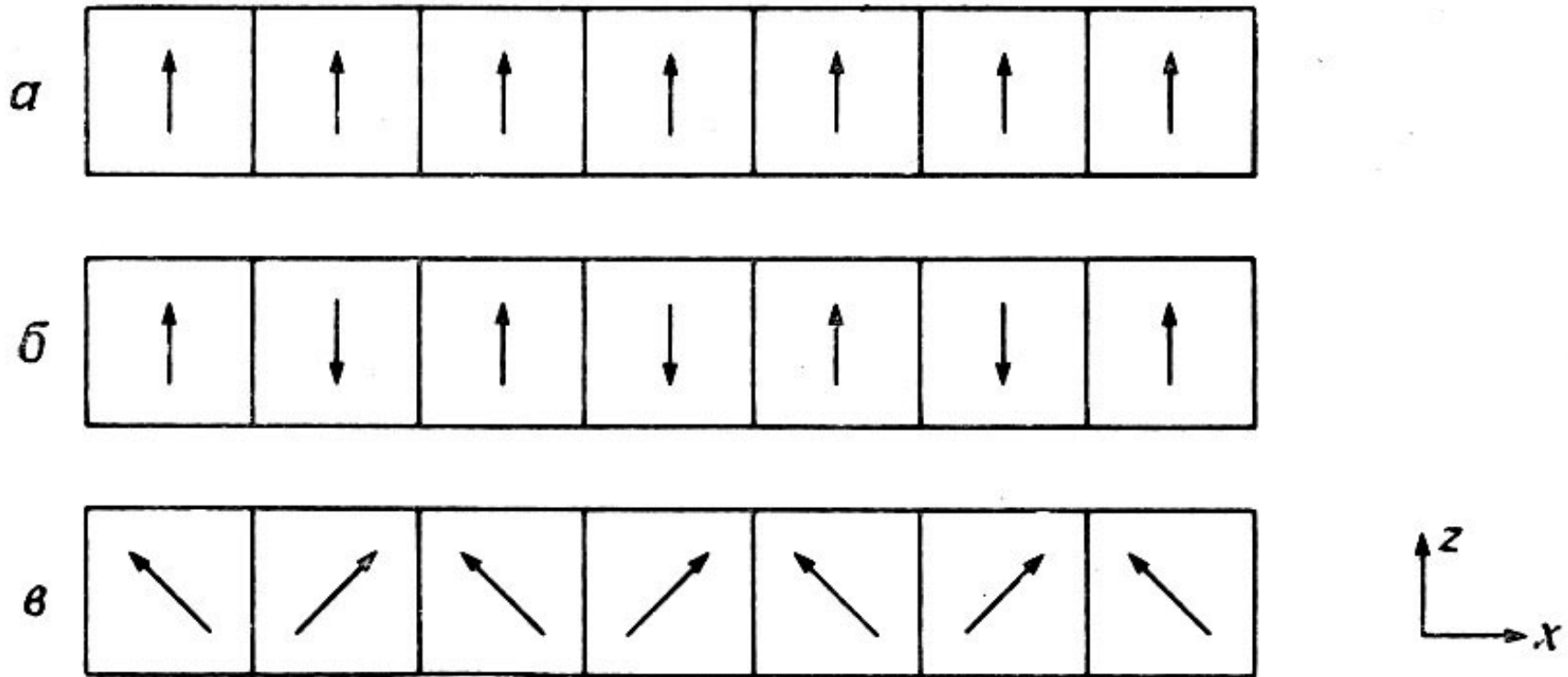
$a$  — продольный,  $b$  — поперечный пьезоэффекты,  
 $c$  — пьезоэффект, вызываемый деформацией сдвига



$\alpha$ -кварц ( $<573^{\circ}\text{C}$ ),  
 ромбоэдр.  $\text{C3}_121$ ,  $a=4.90\text{\AA}$ ,  
 $c=5.39\text{\AA}$  — винтовой мотив  
 по оси  $c$  с пустотами в  
 центре утроенной  
 гексагональной ячейки.  
 -твердость 7 по Моосу,  
 -водонерастворим,  
 -устойчив в кислотах,  
 $-t_{\text{пл}} \sim 1700^{\circ}\text{C}$   
 -малый КТР  $\sim 8\text{--}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   
 -изолятор,  $10^{14}\text{--}10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$   
 -устойчивость свойств

Пластика толщиной 1 см,  
 усилие  $1 \text{ кг/см}^2$  создается  
 разность потенциалов в 60  
 В. Генераторы, фильтры,  
 датчики, пошаговые  
 моторы.

# Сегнетоэлектрики (“ферроэлектрики”)



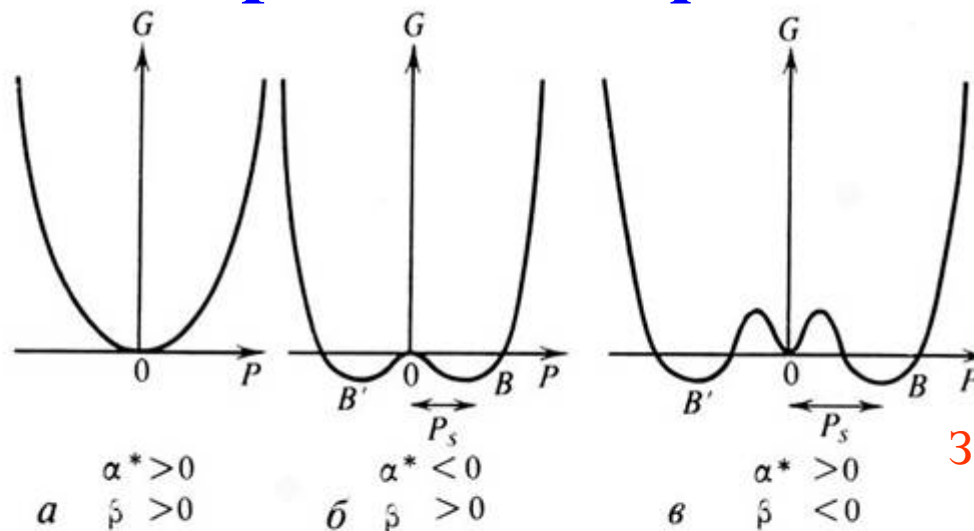
Схематическое изображение ориентации диполей в сегнетоэлектрике (а), антисегнетоэлектрике (б) и сегнетизлектрике (в).

**Приложенное поле (1) изменяет направление поляризации доменов («разворот»), (2) увеличивает степень поляризации внутри доменов «по полю», (3) приводит к движению доменных стенок и росту доменов.**

# Спонтанная поляризация и фазовые переходы

Формы кривых свободной энергии в параэлектрической (а) и сегнетоэлектрической (б, в) фазах

б, в — фазовые переходы II и I родов соответственно



Закон Кюри-Вейса:

$$\varepsilon = C / (T - T_{cw}),$$

$$T > T_{cw},$$

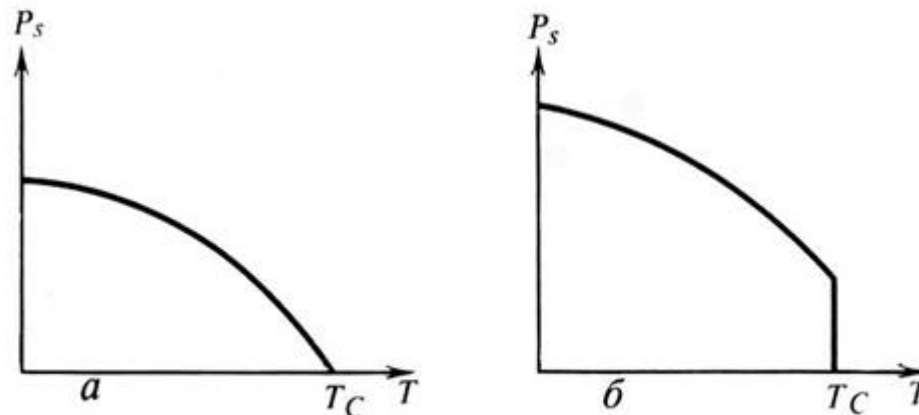
$$T_c = T_{cw}$$

(ф.п. II рода),

$$T_c > T_{cw}$$

(ф.п. I рода)

Схематические кривые, иллюстрирующие характер температурной зависимости спонтанной поляризации при фазовых переходах I (а) и II (б) родов



Основные «механизмы» спонтанной поляризации:

1. ф.п. со смещением (перовскиты,  $Ti^{4+}$  внутри кислородных октаэдров)
2. ф.п. типа «порядок-беспорядок» (протоны в дигидрофосфатах, поворот радикалов в  $NaNO_2$  в результате их заторможенного вращения)

# Гистерезис

Пироэлектрики –  
часть пьезоэлектриков  
(обратное неверно),  
сегнетоэлектрики –  
и пиро-,  
и пьезоэлектрики.



Петля гистерезиса для типичного сегнетоэлектрика. Штриховая линия, проходящая через начало координат, показывает поведение обычного диэлектрика.

$P_S$  – поляризация насыщения

$P_R$  – остаточная поляризация  
(после снятия поля)

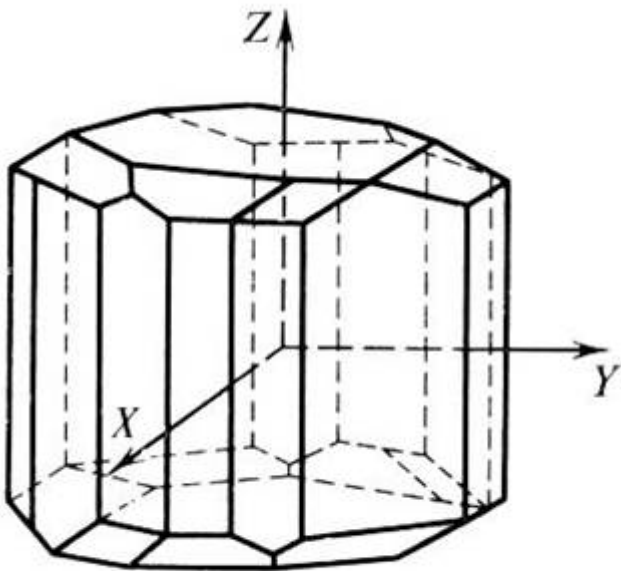
$E_C$  – коэрцитивная сила («стирание»  
остаточной поляризации)

Поляризация сегнетоэлектриков – особый тип поляризации, доменный. Приложение поля вызывает ориентацию доменов по полю и макрополяризацию. Разбиение на домены – понижение энергии за счет «внутреннего» замыкания поля (условие электронейтральности границ доменов: «голова к хвосту»). В стенках доменов запасается в основном упругая энергия.

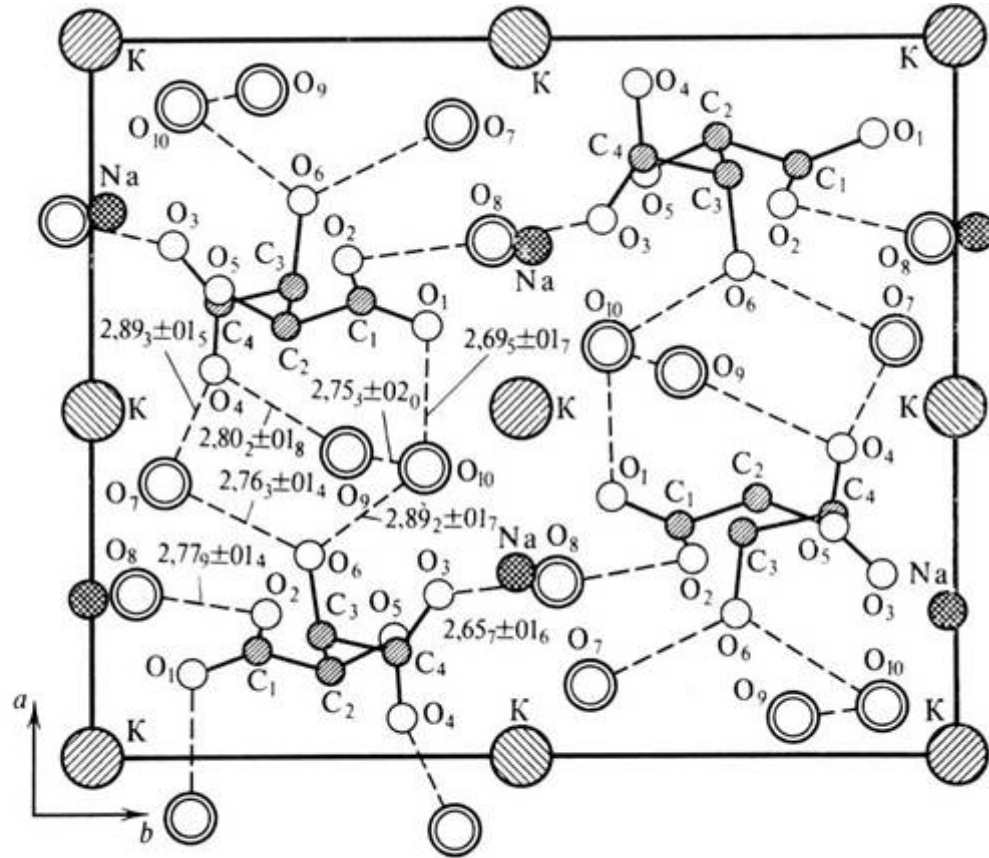
# Примеры соединений

Класс	Соединение	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{мкКл/см}^2$ (Т)
Перовскиты	$\text{BaTiO}_3$	120,...	26 (23)
	$\text{PbTiO}_3$	490	50 (23)
	$\text{NaNbO}_3$	-200	12 (-200)
	$\text{LiNbO}_3$	1210	
	$\text{PbTa}_2\text{O}_6$	260	10 (25)
Вольфрамовые бронзы	$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	560	40
Пирохлоры	$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	-88	6 (-185)
Другие оксиды	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675	30
	$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	159	
	$\text{BaZnF}_4$		9.7
Борациды	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	265	2
Галогенводороды	$\text{HCl}$	-175	1.2
Калькогенгалогениды	$\text{SbSI}$	20	25 (0)
Соли	$\text{NaNO}_2$	163	8 (100)
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	-150	4.75 (-177)
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-49	0.62 (-52)
	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	49	2.8 (20)
	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24	0.25 (5)
Антисегнетоэлектрики	$\text{NaNbO}_3$	354	
	$\text{PbZrO}_3$	230	
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	-125	

# Сегнетова соль (структура)



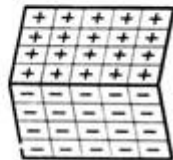
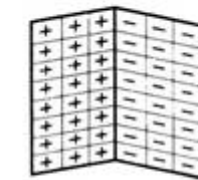
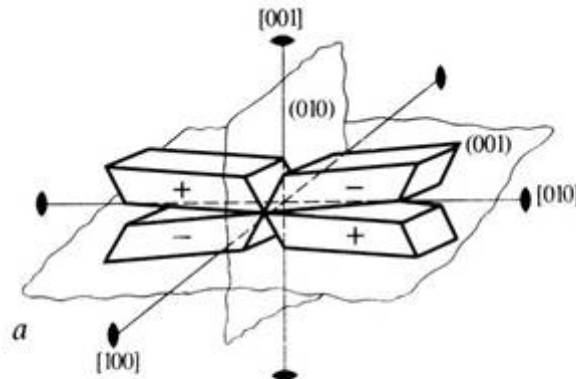
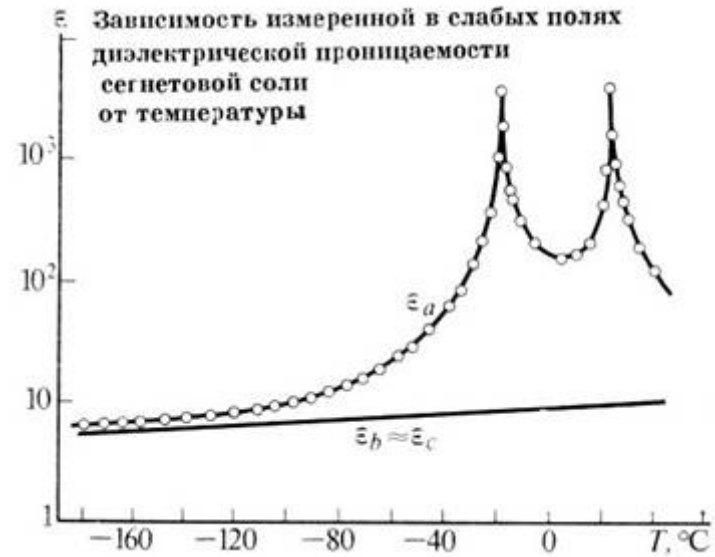
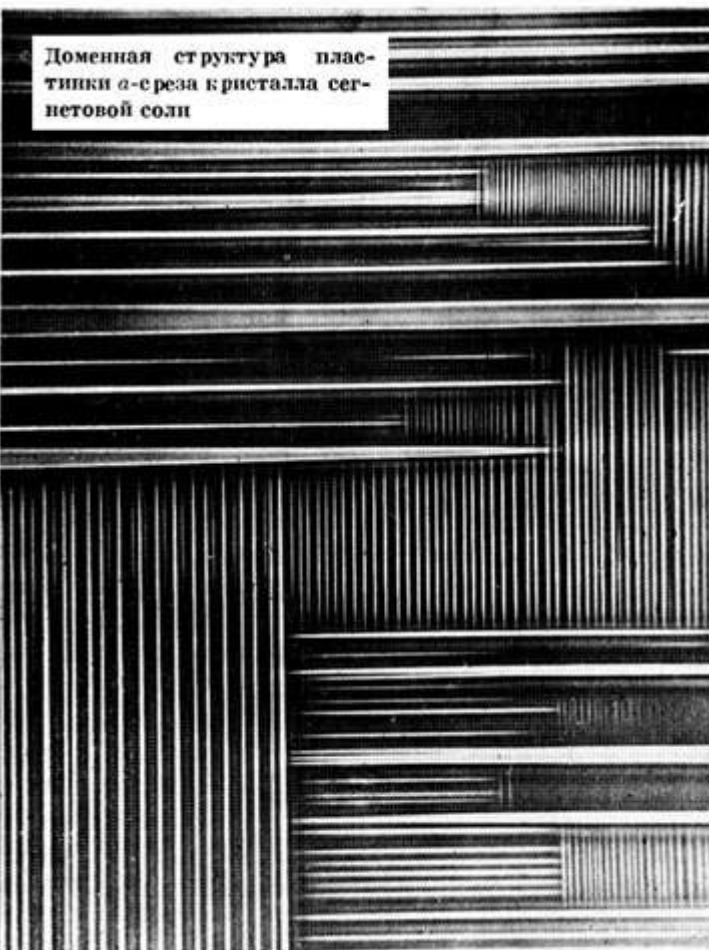
Установка кристалла сегнетовой соли  
в кристаллофизической системе координат



Проекция на плоскость (001) структуры сегнетовой соли в сегнетоэлектрической фазе  
Пунктирные линии — водородные связи



# Сегнетова соль (поляризация)

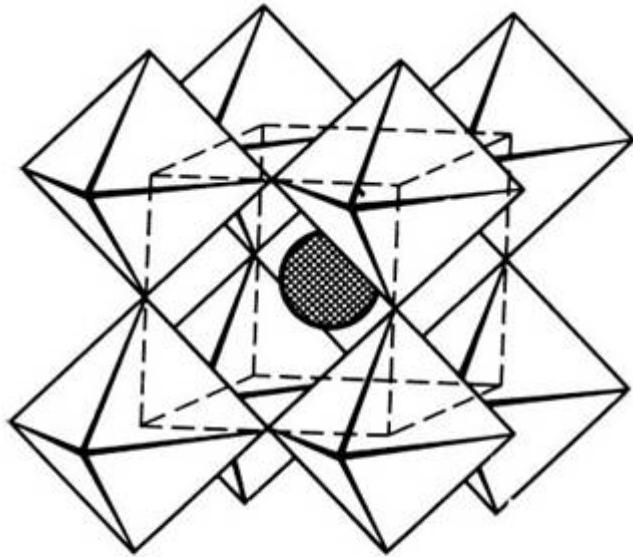


Домены в сегнетовой соли

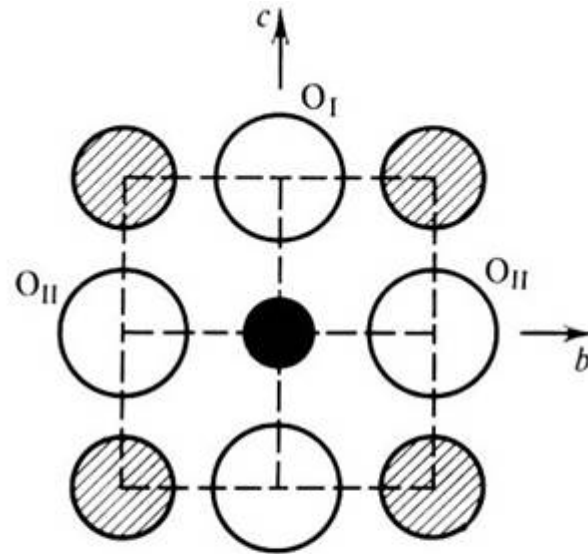
$a$  — доменный двойник симметрии 222, симметрия одного домена 2;  $b$  и  $в$  — дипольные узоры на плоскости  $(100)$  с границами между доменами по плоскости  $(010)$  и  $(001)$  соответственно



# Титанат бария (структура)



Идеальная структура типа перовскита  $ABO_3$   
Атомы В находятся в центрах октаэдров, атомы О — в вершинах октаэдров, атом А заштрихован



Тетрагональная модификация:

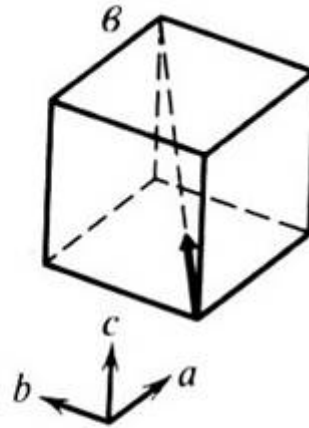
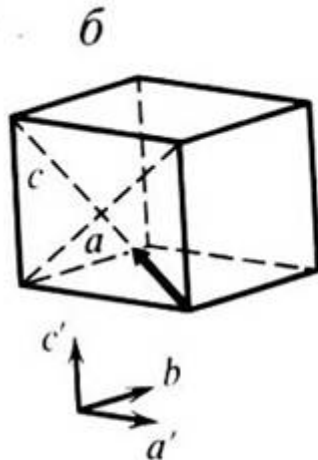
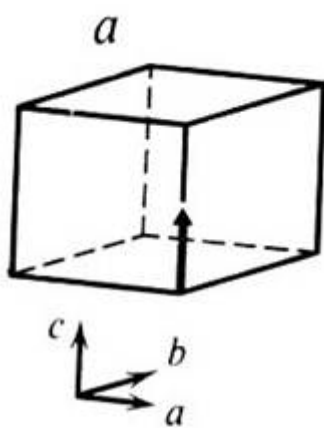
смещение Ti на 0.13Å, угол  $171^\circ 28'$  — поляризация вдоль оси 4 порядка

Проекция кубической ячейки  $BaTiO_3$  на плоскость  $(bc)$

Перовскиты: крупные ионы в А-позиции ( $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , но не  $Ca^{2+}$ ), расширяющие решетку, небольшие ионы в В-позиции ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ) внутри кислородных октаэдров — есть свобода смещения внутри октаэдров.

Пирохлоры:  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $Pb_2Nb_2O_7$  и пр...

# Титанат бария (ячейки)



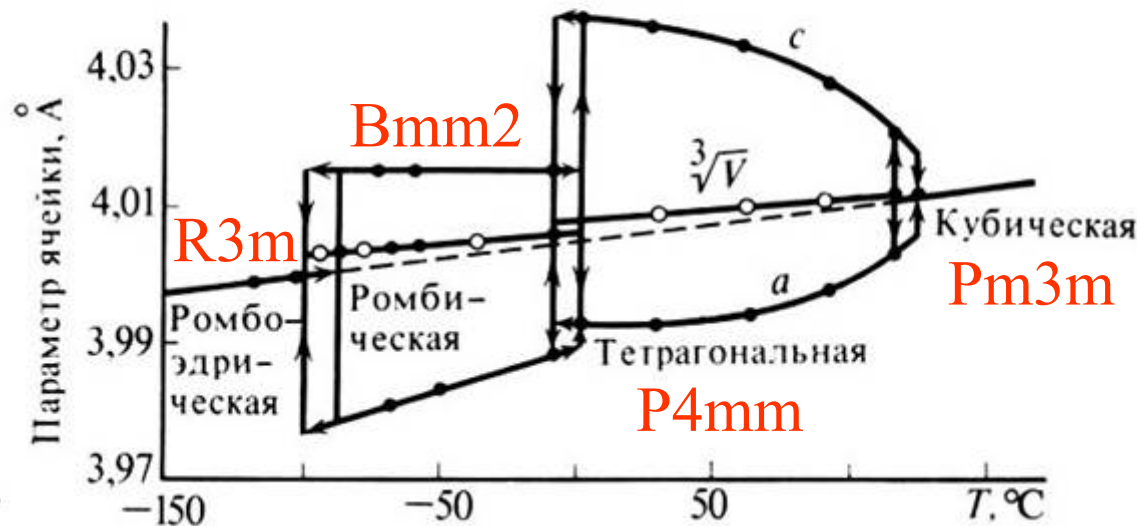
Элементарные ячейки трех сегнетоэлектрических фаз  $\text{BaTiO}_3$

*a* — тетрагональная;

*б* — ромбическая;

*в* — ромбоэдрическая

Стрелки указывают направление  $P_s$

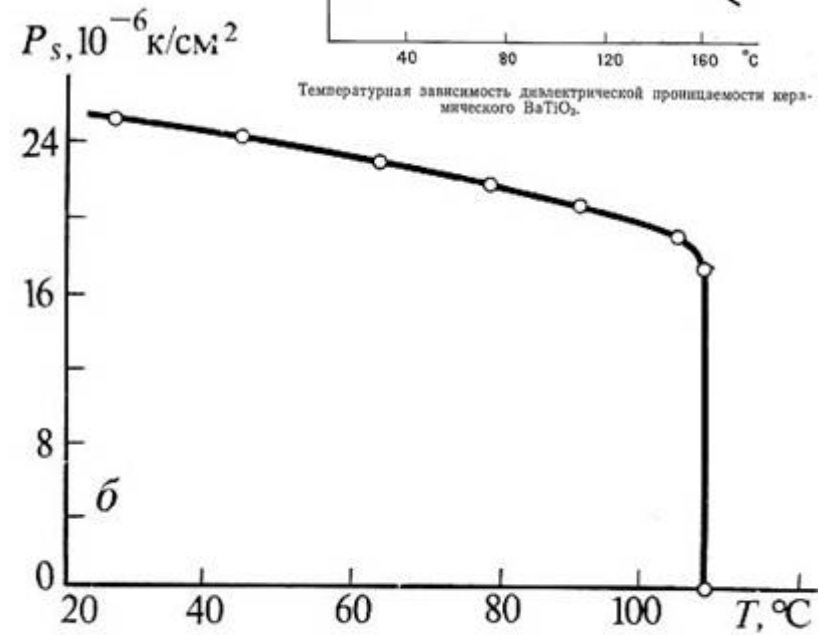
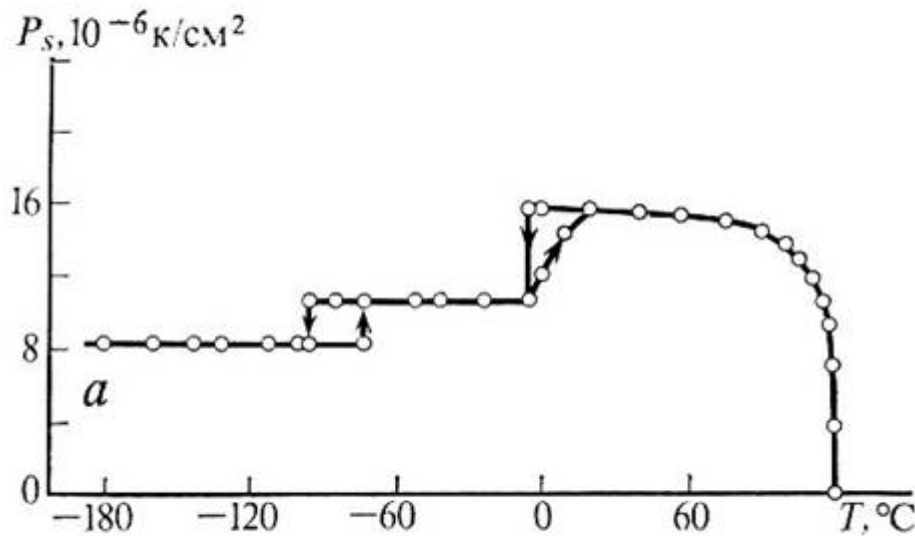
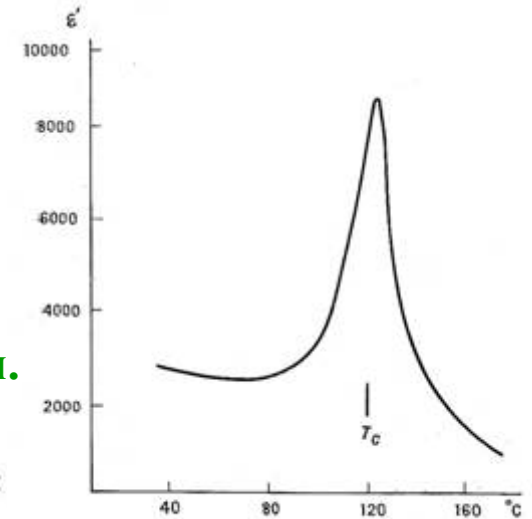


Многоосный сегнетоэлектрик

Температурные зависимости параметров решетки различных фаз  $\text{BaTiO}_3$

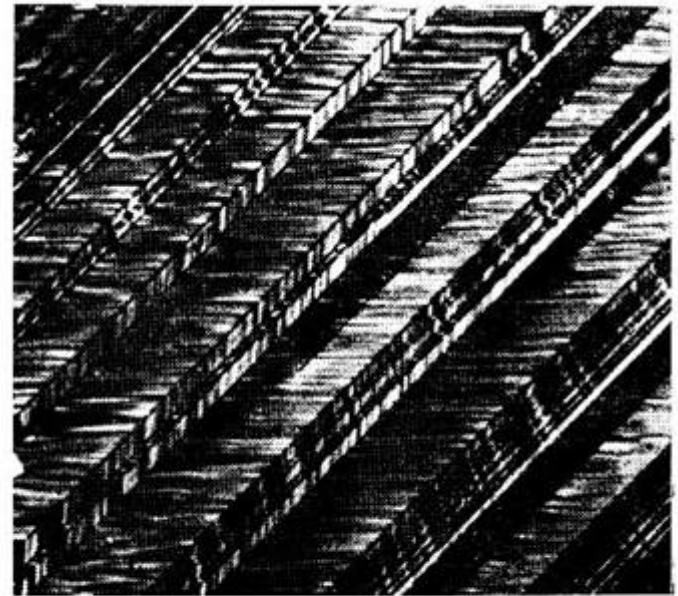
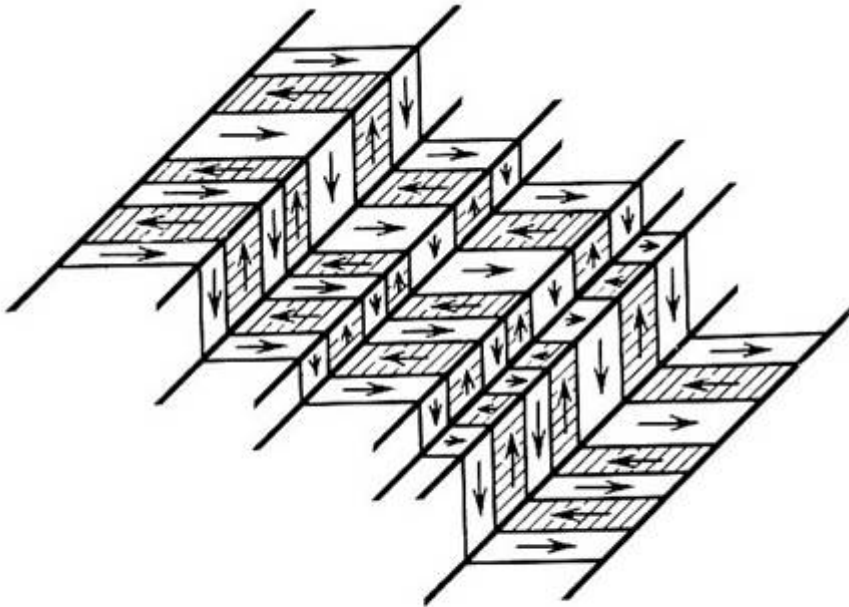
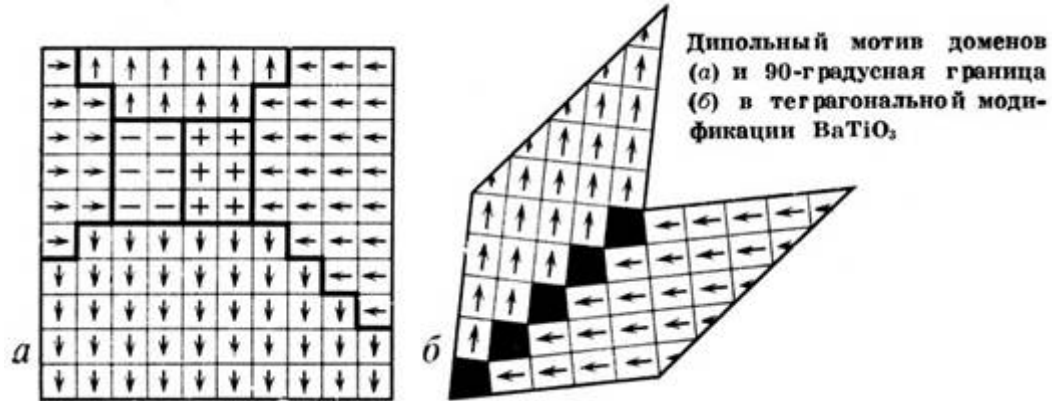
# Титанат бария (поляризация)

Диэлектрическая(ие) проницаемость(и) наиболее велика(и) в точках сегнетоэлектрических фазовых переходов. В точках переходов для  $\text{BaTiO}_3$  наблюдается температурный гистерезис поляризации.



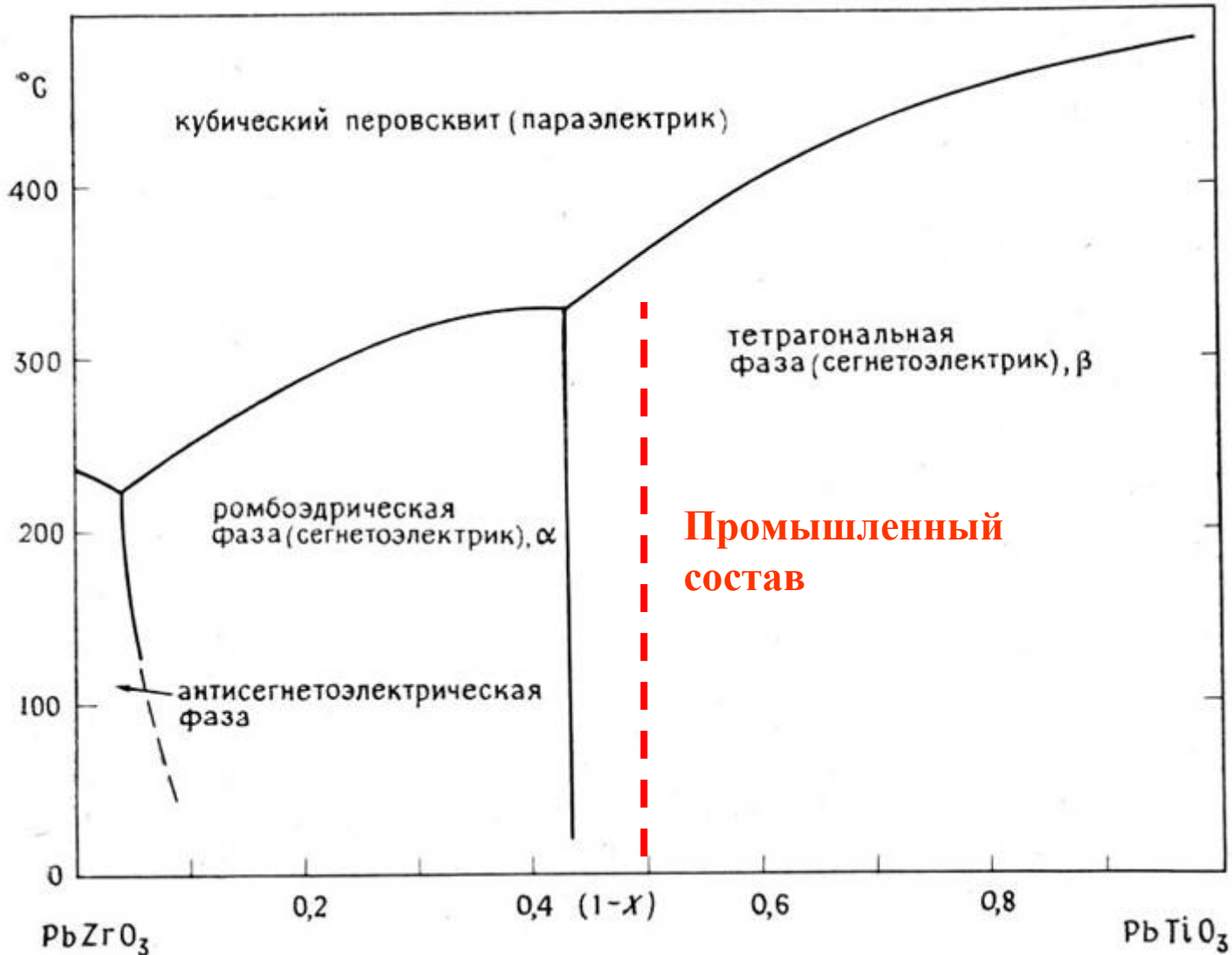
Температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  несовершенного (а) и совершенного (б) кристаллов титаната бария

# Титанат бария (домены)



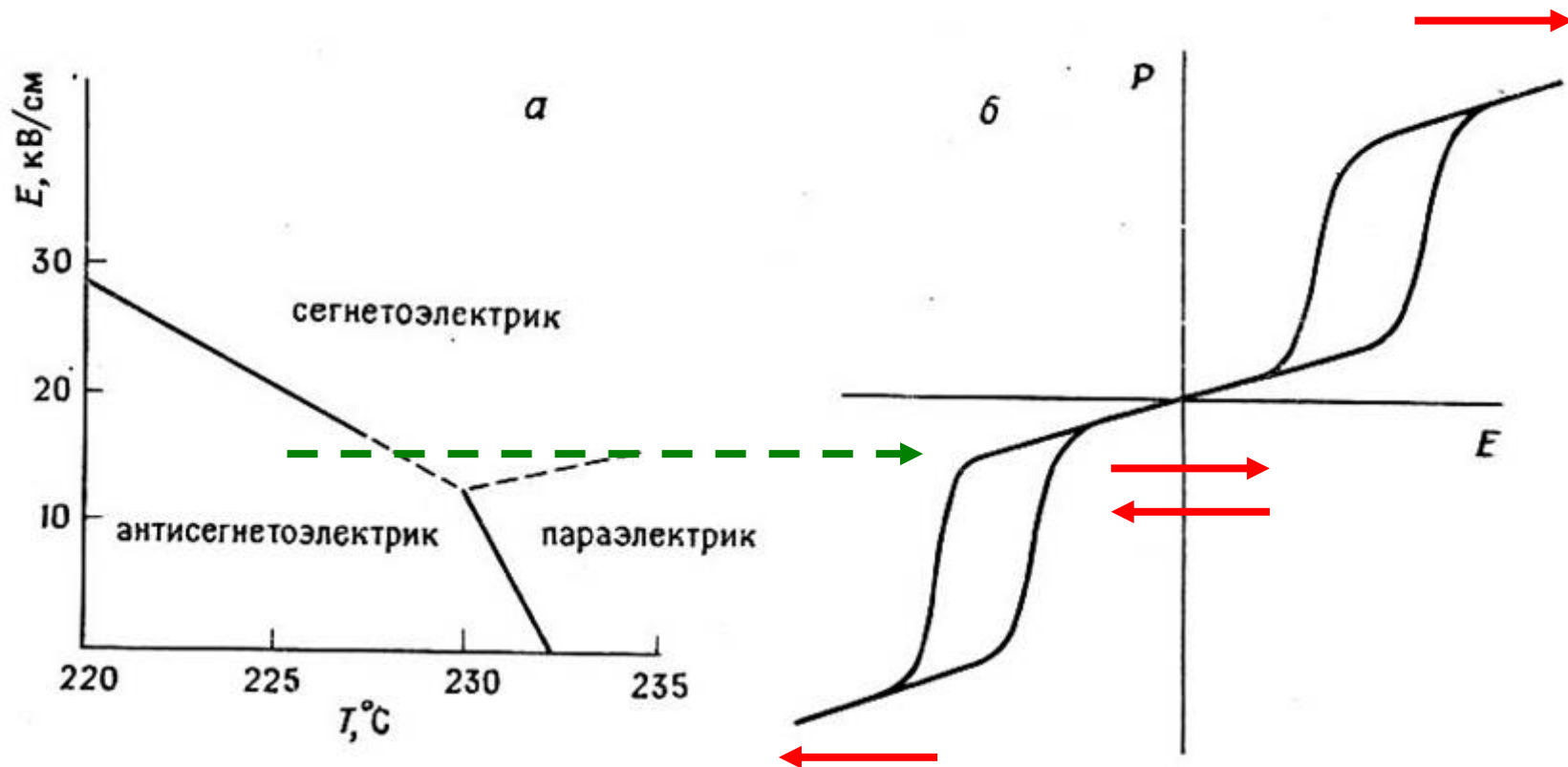
180- и 90-градусные границы между доменами кристалла  $\text{BaTiO}_3$

# «ЦТС» (PZT) (фазовая диаграмма)



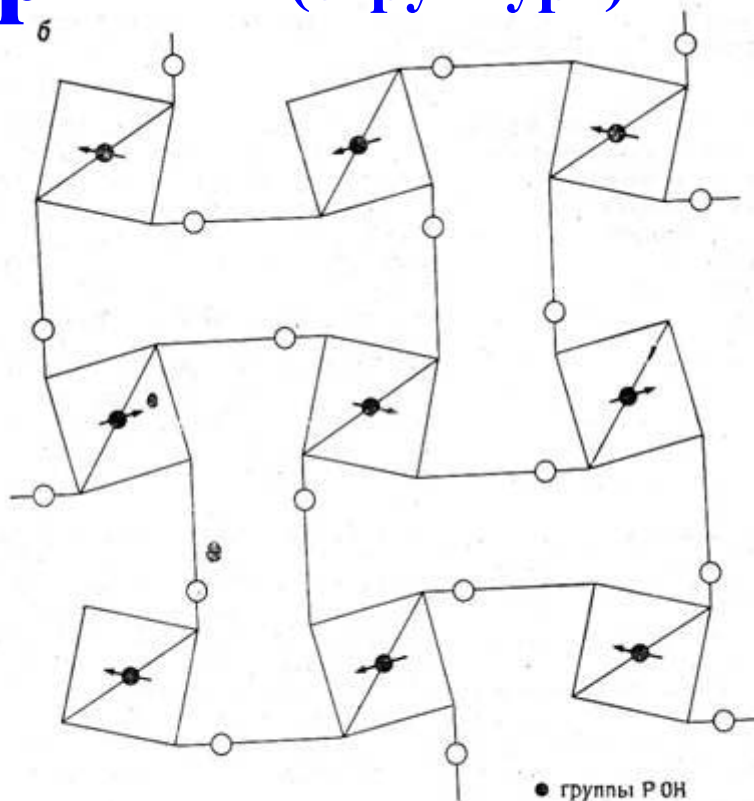
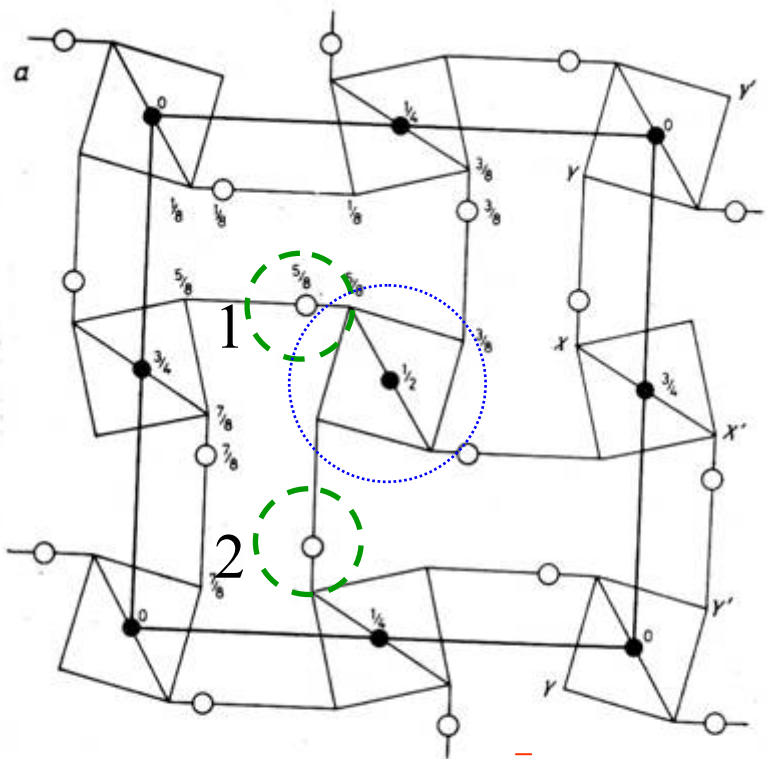


# Фазовые переходы



Зависимость температуры перехода антисегнетоэлектрик — сегнетоэлектрик в  $\text{PbZrO}_3$  от приложенного напряжения (а) и поведение поляризации при этом переходе (б).

# Дигидрофосфаты (структура)

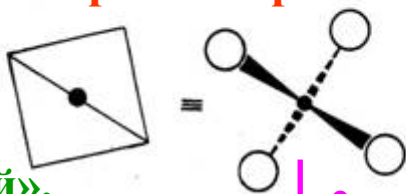


Структуры сегнетоэлектрика  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (а) и антисегнетоэлектрика  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (б) [проекция на плоскость (001)].

## ADP, антисегнетоэлектрик

Упорядочение положений протонов →  
Смещение фосфора в тетраэдрах  
(противоположно смещению катионов  
внутри каркаса) → Дипольные моменты

**KDP, сегнетоэлектрик ( $\bar{4}2m \rightarrow Fdd$ ,  
-151°C), трехмерный каркас с вод. св.**



1- «ближний»,

2 – «дальний» протоны

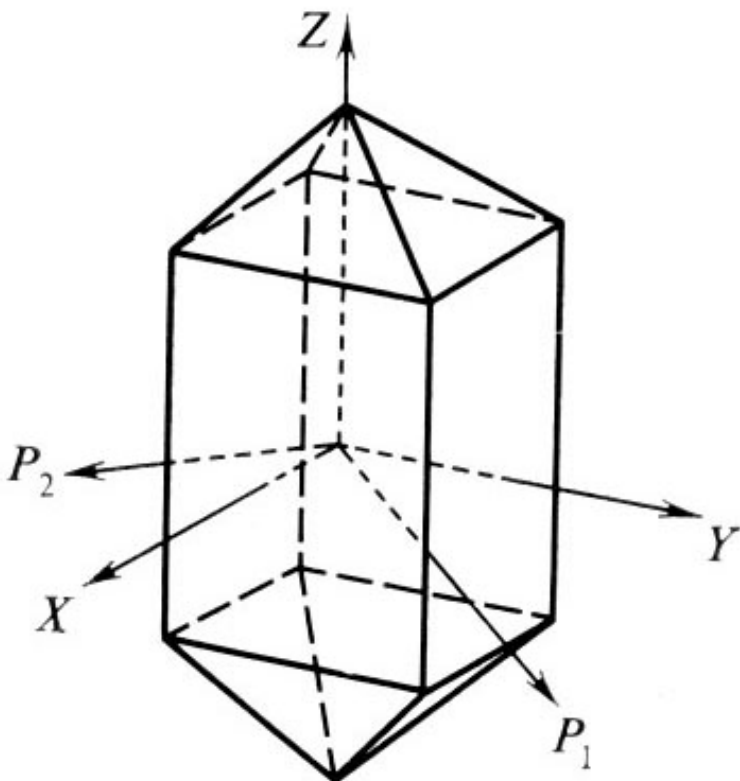
—O-H... O= 2.48Å, смещ. 0.5Å

2 лок. мин.

# Анизотропия и домены

Направление кристаллофизических осей в кристаллах  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

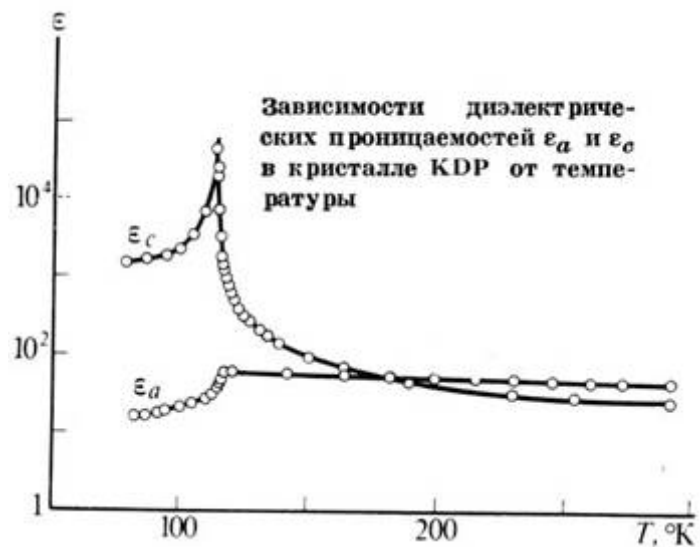
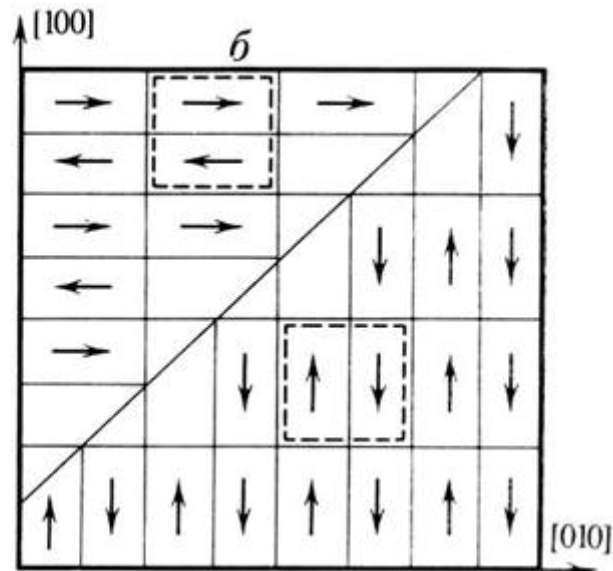
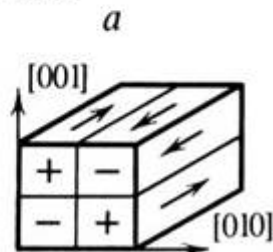
$P_1$  и  $P_2$  — оси, параллельные плоскостям симметрии



Домены в кристалле дигидрофосфата аммония

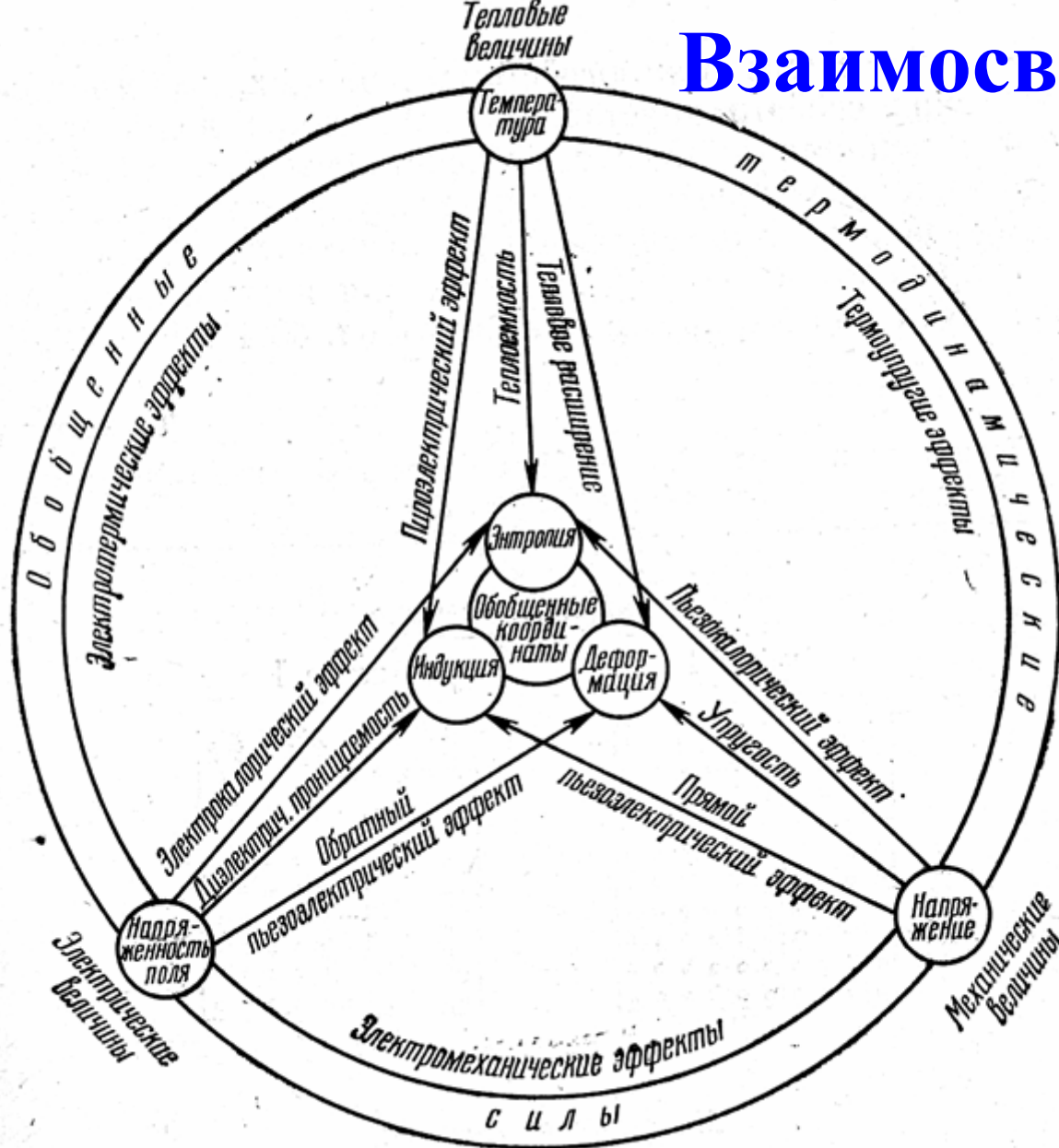
$a$  — сверхструктурная ячейка одного домена, симметрия 222;

$b$  — дипольные узоры в двух доменах и граница между ними





# Взаимосвязь эффектов



Совместное  
влияние  
различных ф/х  
воздействий –  
генерация  
«коррелирующих»  
потоков при  
существовании  
ненулевых  
сопряженных  
коэффициентов.

# Применение

- Электрические конденсаторы (сегнето-)
- Позисторы (термисторы), ограничители предельно допустимого тока (сегнето-)
- Генераторы ВЧ и пошаговые моторы (пьезо-)
- Микрофоны, наушники, датчики давления (пьезо-)
- Частотные фильтры (пьезо-)
- Детекторы ИК-излучения, болометры (пиро-)
- Запоминающие устройства (сегнето-), Ferroelectric RAM (FeRAM)
- Электрооптические модуляторы

## Материалы:

*Керамика, стеклокерамика – конденсаторы...*

*Монокристаллы – генераторы...*

*Пленки – запоминающие устройства, болометры...*

Модификация состава ( $Ba_{1-x}A_xTiO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$ ):

*Варьирование параметров поляризуемости, критической температуры, диэлектрической проницаемости, пьезо- и пироэлектрических коэффициентов, коэрцитивной силы, микроструктуры, прозрачности.*

# Контрольные вопросы

1. Назовите возможные составляющие поляризуемости диэлектриков. С чем связана остаточная поляризация и наличие петли гистерезиса сегнетоэлектриков (опишите основные точки петли гистерезиса)?
2. В чем различия между пьезо-, пиро-, сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектриками? Что из них является подклассом друг друга?
3. Почему сегнетоэлектрики разбиваются на домены? Какой тип энергии запасается в стенках доменов?
4. Каковы основные механизмы спонтанной поляризации и для каких классов соединений они наиболее характерны (примеры)?
5. Почему диэлектрическая проницаемость особенно велика вблизи точки Кюри?
6. В каком случае температура Кюри(Вейса) не совпадает с  $T_c$  и почему?
7. Почему дигидрофосфат аммония не обладает пироэлектрическими свойствами? В каком случае титанат бария может обладать макроскопически пироэлектрическими свойствами?
8. Что такое «истинный» и «ложный» пироэлектрический эффекты?
9. Объясните особую форму петли гистерезиса цирконата свинца (в сильных полях).
10. Что такое сегнетомагнетики?

# Литература

1. А.Вест, Химия твердого тела, т.2, М.:Мир, 1988, 334 с.
2. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, С.325
3. Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская, Основы кристаллофизики, М.:Наука, глав. ред. ф.-м. лит., 1979, 639 с.
4. Современная кристаллография. Т.4.Свойства кристаллов, М.: Наука, 1980